

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-088303

(43)Date of publication of application : 04.04.1995

(51)Int.Cl.

B01D 11/00
A23L 1/00
A23L 1/221

(21)Application number : 05-257841

(71)Applicant : LION CORP

(22)Date of filing : 20.09.1993

(72)Inventor : KANAMORI TAKESHI
ODERA NORIO
KATO KUNIKO

(54) PRODUCTION OF VALUABLE MATTER EXTRACT

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently recover valuable matter by incorporating specific weight% of a surfactant and a proper ratio of diluent into raw materials to be extracted and adjusting the viscosity after the addition to a specific value, then subjecting the mixture to supercritical extraction.

CONSTITUTION: The valuable matter is recovered from the raw materials which are to be extracted and contain the valuable matter, such as spice oleoresin, by incorporating 0.01 to 100wt.% surfactant and the proper ratio of the diluent into the raw materials to be extracted and adjusting the viscosity after the adjusting to 10 to 200 centipoises, then subjecting the mixture to the supercritical extraction at the time of recovering the valuable matter from the raw materials to be extracted by the supercritical fluid extraction. Surfactant for food such as phospholipids including cane sugar fatty acid ester, glycerol fatty acid ester, sorbitan fatty acid ester (including polysolvate), propylene glycol fatty acid ester, recithin, etc., are used as the surfactant in the case of extraction and recovery of dyestuff, arom. components, spicy components, etc., for food from the oleoresin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-88303

(43) 公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 11/00				
A 2 3 L 1/00		Z		
1/221		Z		

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平5-257841	(71) 出願人	000006769 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
(22) 出願日	平成5年(1993)9月20日	(72) 発明者	金森 武 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(72) 発明者	大寺 規夫 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(72) 発明者	加藤 久仁子 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 白村 文男

(54) 【発明の名称】 有価抽出物の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 香辛料オレオレジン等の有価物を含む被抽出原料から超臨界流体抽出により有価物を回収するに際し、被抽出原料に対して0.01~100重量%の界面活性剤と適量の希釈剤（エタノール、グリセリン、中鎖脂肪酸トリグリセライド等）を添加して添加後の粘度を10~200センチポイズに調整した後、この混合物に対し超臨界抽出を行ない有価物を回収する。

【効果】 抽出効率を改善することができ、過度の抽出設備負担を避けて、抽出率の向上、抽出時間の短縮化、抽出溶剤の使用量の低減が可能となり、併せて総合的なコストダウン効果も期待できる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有価物を含む被抽出原料から超臨界流体抽出により有価物を回収するに際し、

被抽出原料に対して0.01~100重量%の界面活性剤と適量の希釈剤を添加して添加後の粘度を10~200センチポイズに調整した後、この混合物に対し超臨界抽出を行ない有価物を回収することを特徴とする有価抽出物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、超臨界抽出を利用して有価抽出物を効率的に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、香辛料中の色素・香気成分・辛味成分等の有価物の分離・回収には、主に有機溶剤抽出法、水蒸気蒸留法が一般的に用いられてきた。また、近年、二酸化炭素等の超臨界状態の抽出剤を用いる超臨界流体抽出が検討され、一部実用化されている。二酸化炭素は、臨界点（温度31.3℃、圧力：72.9気圧）以上を超えると超臨界状態となり、すぐれた溶解性を示す。また、このような超臨界流体は、圧力あるいは温度を変化させることにより溶解力を調整することができるので、抽出槽で高压下に抽出して超臨界流体に抽出分を溶解せしめたのち、分離槽で降圧して抽出物を容易に回収でき、また、抽出槽に供給する超臨界流体の圧力を調整して目的とする抽出物を選択して抽出することができる。各種抽出原料に対して超臨界流体抽出を適用することについては既に多くの報告があり、例えば香辛料オレオレジンから各種目的物質を抽出する方法として、特開昭61-268762号公報ではパブリカオレオレジンを高圧二酸化炭素で脱臭後、超臨界二酸化炭素で黄色色素および油脂と赤色色素に分離している。また、特開昭63-112659号公報ではパブリカオレオレジンを超臨界二酸化炭素で抽出後に抽出液を多段抽出塔で精留し、悪臭成分、残存溶剤、油脂成分を除くとともに、色素を濃縮している。しかしながら、超臨界抽出で抽出効率を高めるためには多量の抽出溶剤を用い長時間かけて抽出する必要があるため、必ずしも効率的な抽出方法であると言えないのが現状である。また、溶解度を向上させるべく、エタノール、アセトン等の有機溶剤をエントレーナーとして超臨界二酸化炭素とともに供給し、抽出率の向上を図ることも行なわれているが、有機溶剤、特に揮発性有機溶剤を連続供給するためには、安全性の観点から抽出装置の耐圧性能をいっそう高めることに加え防爆装置とする必要があり、相当な設備投資を必要とするのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、設備上で過度の負担を掛けることなく、超臨界抽出における抽出効率を改善することを目的とする。

2

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、従来法の欠点を解決すべく、抽出槽における被抽出物の物性状態に着目して鋭意検討を行なった結果、被抽出物の初期粘度を調整し、かつ、界面活性剤を添加し、界面張力を低下させて湿潤効果を高めることにより、超臨界二酸化炭素等の超臨界溶剤が被抽出物層を通りやすくなり抽出効率が改善されることを見出した。よって、香辛料オレオレジン等の親油性（疎水性）性状の被抽出物より、色素、香気成分、辛味成分等の親油性有価物を高い抽出率で分離、回収することができる。なお、本発明では、目的物質が抽出相として得られる場合も、抽出残として得られる場合もあり、これら両者に対して「抽出」あるいは「抽出率」という用語を用いている。

【0005】 すなわち、本発明の有価抽出物の製造方法は、有価物を含む被抽出原料から超臨界流体抽出により有価物を回収するに際し、被抽出原料に対して0.01~100重量%の界面活性剤と適量の希釈剤を添加して添加後の粘度を10~200センチポイズに調整した後、この混合物に対し超臨界抽出を行ない有価物を回収することを特徴とする。

【0006】

【発明の実施態様】 本発明では、被抽出原料として香辛料オレオレジンを始め、①液体油脂で抽出したもの（香辛料）、②下記溶剤で抽出したもの、③予め、粉末化ないし粗粉砕し、油脂ないし溶剤を混合・分散したペースト状香辛料、④ストーンミルやマイクロイダーで磨砕したペースト状香辛料、⑤凍結粉砕した香辛料粘稠物等の粘稠のものを用いることができ、また、水分を含むものを使用することもできる。

【0007】 香辛料は、一般的に香辛料植物として使用されているものであり、辛味もしくは特有の香気、色素を有するスパイス類、ハーブ類を含有してなる。また、香辛料オレオレジンとは、香辛料をアルコール、ヘキサン、アセトン、塩化メチレン等の有機溶剤などで抽出後、溶媒を除去して得られる粘稠な液体である。

【0008】 香辛料としては、例えば、セージ、タイム、マジョラム、オレガノ、バジル、ペパーミント、シソ、バルム、セーボリー、ローズマリーなどのシソ科植物、レッドペパー、パブリカなどのナス科植物、ゴマ（ゴマ科）、ペパー、コショウ（コショウ科）、ヘイリーフ、サッサfras、シンナモン、カッシャなどのクスノキ科植物、スターアニス（モクレン科）、ワサビ、西洋ワサビ、ミズガラシ、マスタードなどのアブラナ科植物、トンカ豆、フェネグリーフ（マメ科）、サンショウ、レモンなどのミカン科植物、オールスパイス、クローブなどのフトモモ科植物、セリ、アングリカ、チャービル、パセリ、セロリ、アニス、フェネル、ポウフウ、コリアンダー、クミン、ディル、キャラウェイなどのセリ科植物、ガーリック、ラッキョウ、オニオンなど

3

のユリ科植物、サフラン（アヤメ科）、カラング、カルダモン、ジンジャー、ガシュツ、ターメリックなどのショウガ科植物、バニラ（ラン科）、アーモンド（バラ科）、ジュニパー（ヒノキ科）、ウィンターグリーン（ツツジ科）、セザム（ゴマ科）およびこれらの任意の混合物を例示することができる。

【0009】本発明では、抽出処理に先立って予め、被抽出物に界面活性剤と希釈剤とを加えて粘度を常温常圧で10～200cP、好ましくは10～100cPに調整する。

【0010】界面活性剤としては、界面活性を低下させ湿潤浸透効果あるいは更に乳化効果を発揮しうるものであればいずれもが用いられるが、オレオレジンから食用の色素、香氣成分、辛味成分などを抽出、回収する場合は、食品用の界面活性剤が好ましい。このような界面活性剤としては、蔗糖脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル（ポリソルベートを含む）、プロピレングリコール脂肪酸エステル、レシチン等のリン脂質などの食品界面活性剤等が用いられる。

【0011】また、レシチン、シュガーエステル（蔗糖脂肪酸エステル）のように湿潤浸透効果が高い界面活性剤を用いると、濡れにくい固体表面をもつ被抽出原料では表面を親水性にすることができ“ままこ”を防止できたり分散性を良くすることができ、収率が向上する。

【0012】また、界面活性剤の湿潤浸透・乳化性能の観点からは、疎水性と親水性のバランスを表わすHLBを基準として界面活性剤を選定することができる。HLB値は、界面活性剤の分子に与えられた数値であり、例えば同じHLB値でも、単一界面活性剤の場合と2種以上の界面活性剤を混合してHLB値を合せた場合では実際の乳化力は異なってくるし、界面活性剤の温度、被抽出物の親油性成分／親水性成分の量比、他の成分の影響などがあり、使用する界面活性剤をHLBを基準にして一律に決定できない側面がある。しかしながら、被抽出原料が比較的疎水性状を有する場合が多いことから、HLB1～16の界面活性剤が好適に使用され、さらに好ましくは浸透作用の高い8～12である。このような疎水性抽出原料としては、香辛料オレオレジンを始めとする前述の粘稠物が挙げられる。

【0013】界面活性剤の少なくとも1種以上を被抽出原料に対して0.01～100重量%、好ましくは0.1～15重量%、さらに好ましくは0.5～5重量%添加することにより、被抽出原料の可溶性ないしは均一分散が可能となり、二酸化炭素等の抽出溶剤の通りを良好にすることはもちろん、抽出槽内の被抽出物が均一化して抽出成分のバラツキの少ない抽出物を得ることができる。

【0014】被抽出物の粘度を調整するための希釈剤としては、エタノール、ヘキサン、アセトン、グリセリ

4

ン、プロピレングリコール、油脂などが用いられる。油脂としては動物性油脂、植物性油脂、合成油脂のいずれでもよく、例えば、中鎖脂肪酸トリグリセリド（MCT）、ピーナッツ油、コーン油、精製ヤシ油、なたね油、パーム油などが挙げられる。このように界面活性剤が配合され初期粘度が調整された被抽出原料混合物に対して、超臨界流体を抽出溶剤として用いて抽出処理を行なう。超臨界流体としては、二酸化炭素、エタン、エチレン、プロパン、トルエン、亜酸化窒素などを用いることができる。

10

【0015】以下、被抽出原料として香辛料オレオレジンを用いる場合について、図1に沿って上記各工程をさらに詳細に説明する。図1に示した抽出装置は、主として液体二酸化炭素または二酸化炭素ガス貯蔵槽11、抽出槽19、圧縮機13、第1熱交換器15、第1圧力指示調整機21、第2熱交換器23、分離槽25、第2圧力指示調整機27、抽出槽抜き出し弁17、分離槽抜き出し弁29より構成されている。

20

【0016】先ず、溶剤抽出法などにより得られた香辛料オレオレジンに界面活性剤および希釈剤を添加し、この被抽出原料混合物を抽出槽19に充填して抽出槽19を密閉し、所定温度に加熱する。次に二酸化炭素を圧縮機13で昇圧し、熱交換器15を通る間に超臨界状態の二酸化炭素となし、抽出槽19に送り込む。抽出槽19内では、超臨界状態の二酸化炭素と香辛料オレオレジンが接触し、設定圧力に応じて臭気成分、残存有機溶媒、油脂成分、色素成分、香氣成分がこの二酸化炭素によって抽出され槽外に出る。これら成分は、第1圧力指示調整機21、第2熱交換器23を通過する間の温度上昇および／または圧力減少により、分離槽25で二酸化炭素相から抽出物と二酸化炭素に分離される。分離後の二酸化炭素は分離槽25外に出て第2圧力指示調整機27を経て液体二酸化炭素または二酸化炭素ガス貯蔵槽11に貯えられ、再度圧縮機13を経て圧縮され抽出槽19へと循環供給される。抽出目的物である有価物が、二酸化炭素により抽出される場合は分離槽抜き出し弁29より有価物を回収する。一方、有価物が抽出残である場合は、抽出槽抜き出し弁17より目的抽出物を回収する。

30

【0017】

40

【発明の効果】本発明によれば、超臨界抽出をするに当たり、被抽出原料に予め界面活性剤および希釈剤を添加してこの粘度を10～200cPに調整することにより、抽出効率を改善することができ、過度の抽出設備負担を避けて、抽出率の向上、抽出時間の短縮化、抽出溶剤の使用量の低減が可能となり、併せて総合的なコストダウン効果も期待できる。

【0018】

【実施例】

実施例1～3：色素の回収量

50

パブリカオレオレジン50重量部に対して15重量部の

エタノール、34.2重量部の炭素数8~14の中鎖脂肪酸トリグリセリド(MCT)(共に希釈溶剤)を添加し、さらに界面活性剤を添加して混合被抽出原料を調製して、抽出槽19に仕込んだ。ここで、界面活性剤としては、実施例1では0.8重量部の硬化牛脂脂肪酸モノグリセリド(HLB=2)、実施例2では0.8重量部の大豆レシチン(リン脂質、HLB=4)、実施例3では0.8重量部の蔗糖脂肪酸エステルF-70(第一工業製薬製)を用いた。蔗糖脂肪酸エステルF-70の脂肪酸残基の炭素数は16~18であり、モノエステル:ジエステル比は40:60であり、HLBは8であ*

*る。これら混合被抽出原料の粘度は、常温常圧でいずれも160cpであった。次に、圧力270kg/cm²、温度40℃の条件で超臨界二酸化炭素を抽出槽19に供給して超臨界抽出を行ない、分離槽25内の圧力を60kg/cm²、温度40℃として二酸化炭素から抽出成分である色素を分離槽25に回収した。また、界面活性剤を添加しない以外では上記と同様にして超臨界抽出を行ない比較例とした。得られた色素の収率を表1に示した。

【0019】

【表1】

表1:色素の抽出分離結果

名 称	使用界面活性剤			収率(%) ^{*2}
	HLB	配合量(%) ^{*1}		
実施例1 モノグリセリド	3	0.8		95
実施例2 レシチン	4	0.8		92
実施例3 蔗糖エステル	8	0.8		83
比較例1 無添加	—	0		79

*1) 配合量:被抽出原料に対する値

*2) 収率:以下の数1より求めた

【0020】

【数1】

$$\text{収率(\%)} = \frac{\text{色価} \times \text{回収量}}{\text{色価} \times \text{仕込量}} \times 100$$

ここで、色価は、以下の数2より求めた。

【0021】

【数2】

色価=ABS. (460nm) × 66000 / 2 × W
 ABS. (460nm):波長460nmでの吸光度
 W:試料重量(g)

【0022】実施例4:辛味画分の抽出量

ブラックペパーオレオレジン50重量部に対してグリセリン24重量部およびコーン脱ろう油25重量部を加え、さらに界面活性剤として硬化牛脂脂肪酸ショ糖エステルF10(HLB=1)を1.0重量部添加し、常温常圧で粘度90cpの実施例4の混合被抽出原料を得た。一方、硬化牛脂脂肪酸ショ糖エステルを添加しない以外は同様にして、比較例2の被抽出原料を得た。抽出温度40℃で二酸化炭素を抽出槽に供給して350kg/cm²で超臨界抽出を行ない、圧力60kg/cm²、温度30℃で分離・回収した。このとき、抽出圧力を90kg/cm²、120kg/cm²、350kg/cm²と変化させ各々のピペリンを主体とする辛味成分の抽出率を測定し、その結果を図2に示した。

【0023】実施例5:オイルの抽出量

ホワイトペパーオレオレジン84.5重量部に対してエタノール5重量部および中鎖脂肪酸エステル10重量部を加え、さらに界面活性剤として硬化牛脂脂肪酸モノグリセリド(HLB=3)を0.5重量部添加し、常温常

圧で粘度112cpの実施例5の混合被抽出原料を得た。一方、硬化牛脂脂肪酸モノグリセリドを添加しない以外は同様にして、比較例3の被抽出原料を得た。抽出圧力100kg/cm²、抽出温度40℃で二酸化炭素を抽出槽に供給して超臨界抽出を行ない、圧力50kg/cm²、温度15℃でオイルを分離・回収した。このとき、二酸化炭素の供給速度を若干変動させつつ供給し、抽出時間毎のオイル抽出量を測定し、その結果を表2に示した。

【0024】

【表2】

表2:オイル抽出量

抽出時間(分)	CO ₂ 使用量 ^{*1}	オイル抽出量(%)	
		比較例3	実施例5
0	0	0	0
10	150	0.25	0.41
20	300	0.63	0.88
30	450	0.99	1.00
40	600	1.05	1.15
50	750	1.10	1.25
60	1000	1.20	1.45

*1) NL(クリティカルポイントで0.468kg/dm³、常温(20℃)常圧で543.65リットル/kg)状態での積算使用量

【0025】実施例6,7:ターメリックオレオレジン被抽出液の分散安定性

ターメリックオレオレジン5.5重量部に対して下記グリセリンおよびコーン脱ろう油23.7重量部を加え、さらに界面活性剤として下記硬化牛脂脂肪酸ショ糖エステルを0.8重量部添加し、常温で100~150cpの混合抽出液を得たところ、高い抽出効率で抽出液を得ることができた。また、抽出過程の分散安定性を評価

し、結果を表3に示した。

【0026】

*【表3】

*

	実施例6	実施例7
85%グリセリン	70	70
ターメリックオレオレジン	5.5	5.5
コーン脱ろう油	23.7	23.7
DKショ糖脂肪酸エステルF-10(HLB=1)	0.8	—
DKショ糖脂肪酸エステルFA-10E(HLB=0)	—	0.8
計	100	100
1週間経過後の分散状況(判定結果)	◎	○
粘度(調製後)	115	121

判定基準：○ 安定

◎ 極めて安定

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いられる装置の構成例を示す説明図である。

【図2】辛味成分の抽出量と抽出圧との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

11 液体二酸化炭素または二酸化炭素ガス貯蔵槽

13 圧縮機

15 第1熱交換器

17 抽出槽抜き出し弁

19 抽出槽

21 第1圧力指示調整機

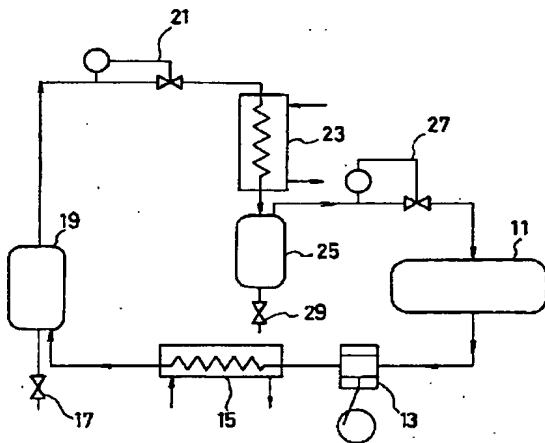
23 第2熱交換器

25 分離槽

27 第2圧力指示調整機

29 分離槽抜き出し弁

【図1】



【図2】

